Die Verschiebung der Absorptionsbanden von Farbstoffen bei der Salzbildung an auxochromen Gruppen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Rudolf Storck
aus Mannheim (Deutsches Reich)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Die Verschiebung der Absorptionsbanden von Farbstoffen bei der Salzbildung an auxochromen Gruppen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Rudolf Storck
aus Mannheim (Deutsches Reich)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. M. Wehrli.

Basel, den 30. April 1936.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli
Dekan.

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, IX. Jahrgang, Nr. 6, 1936.

Die Verschiebung der Absorptionsbanden von Farbstoffen bei der Salzbildung an auxochromen Gruppen

von **Fritz Rudolf Storek.**

§ 1. Einleitung.

Anlass zu der vorliegenden Arbeit gab die Erscheinung, dass das stark gelbgefärbte p-Dimethylamino-benzalaceton

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH=CH—CO—CH_3$$

durch verdünnte Mineralsäuren entfärbt wird[1]). Die freie Base ist als solche ein Farbstoff, die Salze dagegen sind farblos. Der Farbcharakter wird also beim Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, d. h. bei der Bildung einer Ammoniumverbindung, aufgehoben.

Nach den von O. Witt u. a.[2]) entwickelten Vorstellungen über die Entstehung der Farbe eines organischen Farbstoffes lassen sich die Verhältnisse wie folgt charakterisieren:

Befindet sich in irgendeinem Molekülverband eine chromophore Gruppe, so ist derselbe als Chromogen anzusprechen, das mehr oder weniger Farbe aufweisen kann. Zu einem Farbstoff im eigentlichen Sinn wird dieses Chromogen aber erst, wenn eine auxochrome Gruppe hinzutritt.

Im Falle des p-Dimethylamino-benzalacetons liegt als Chromogen das Benzalaceton

$$C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3$$

vor, während als auxochrome Gruppe die Dimethylamino-Gruppe $(CH_3)_2N—$ auftritt, in der der Stickstoff dreiwertig ist. Bei dem Zusatz einer Säure lagert sich diese an dem dreiwertigen Stickstoff des Auxochroms an, wodurch derselbe fünfwertig wird:

$$(CH_3)_2N–C_6H_4–CH=CH–CO–CH_3+HCl=(CH_3)_2\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{N}}–C_6H_4—CH=CH—CO—CH_3$$

[1]) H. Rupe und Siebel, C. **4**, 1324, 1906.

[2]) O. N. Witt, Ber. **9**, 522, 1876; Ber. **21**, 321, 1888. — W. Dilthey, R. Wizinger, K. Brand, W. König, W. Madelung, u. a..

Die Salzbildung dieser Farbstoffe beruht also im wesentlichen in einer Überführung des dreiwertigen Stickstoffes der auxochromen Dimethylamino-Gruppe in fünfwertigen Stickstoff.

Nach H. Kauffmann, F. Henrich u. a.[1]) ist dieser Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, d. h. die Salzbildung dadurch charakterisiert, dass die Wirkung der auxochromen Gruppe — im vorliegenden Falle der Dimethylamino-Gruppe — ausgelöscht wird, der Farbstoff also in den Farbzustand seines Chromogens zurückversetzt wird.

Ganz analog dem p-Dimethylamino-benzalaceton verhalten sich weitere Glieder aus der Reihe der Dimethylaminobenzalketone, wie z. B. das p-Dimethylamino-benzalacetophenon

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH = CH—CO—C_6H_5,$$

bei dem als Chromogen das Benzalacetophenon vorliegt, während als Auxochrom wieder die Dimethylamino-Gruppe angelagert ist.

Im Gegensatz zu diesen beliebig vermehrbaren Beispielen aus der Reihe der Dimethylamino-benzalketone stehen die bekannten basischen Farbstoffe der Triphenylmethan-, Auramin-, Safranin-, Oxazinreihe usw., die als Salze alle gefärbt sind.

Eine kritische Gegenüberstellung dieser besprochenen Aminoketon-Farbstoffe mit von anderen Autoren[2]) aufgefundenen bzw. bearbeiteten Farbstoffen und ihrer Salze geben H. Rupe, Collin und Schmiderer[3]) in ihrer ersten Arbeit über p-Dimethylaminobenzalketone, in der sie darauf hinweisen, dass wohl eine ganz besondere Kombination einer auxochromen und einer chromophoren Gruppe notwendig zu sein scheint, um bei der Salzbildung Farblosigkeit zu bewirken. Diese dort ausgesprochene Ansicht wird verstärkt durch eine kürzlich erschienene Arbeit von H. Rupe, H. Hagenbach und A. Collin[4]), die bei der Anlagerung von Jodmethylat bzw. Dimethylsulfat an p-Dimethylamino-benzalchinaldin je ein gefärbtes und je ein fast farbloses Additionsprodukt erhielten, in Abhängigkeit davon, ob die Anlagerung an der Py-Stickstoffkomponente oder an der Dimethylamino-Gruppe erfolgte.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun der, das Problem der Salzbildung bzw. des Überganges vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, wie es sich an Hand der erwähnten Beispiele

[1]) H. Kauffmann, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften, Stuttgart, Enke, 1920. — F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, Braunschweig, Vieweg, 1912.

[2]) König und Regner, B. **63**, 2823, 1930. — Fecht, B. **40**, 3893, 1907.

[3]) H. Rupe, Collin, Schmiderer, Helv. Chim. Acta **14**, 1340, 1931.

[4]) H. Rupe, H. Hagenbach, A. Collin, Helv. Chim. Acta **18**, 1395, 1935.

darbietet, von der mehr physikalischen Seite her zu beleuchten, indem vor allem quantitative spektrographische Absorptionsuntersuchungen an folgenden basischen Farbstoffen, sowie einigen ihrer Salze und Anlagerungsprodukte, vorgenommen wurden:

1. p-Dimethylamino-benzalacetophenon,
2. p-Dimethylamino-benzalbenzylcyanid,
3. p-Dimethylamino-benzalaceton,
4. Auramin.

Um eine Aussage machen zu können über die Grösse einer eventuellen Dissoziation, wurde weiterhin die Ionenkonzentration der Ausgangslösungen bestimmt, womit sich zugleich die Möglichkeit ergab, über die Gleichgewichtskonstante der Lösungen eine angenäherte Festlegung zu treffen.

Um über den Vorgang der Entfärbung der freien Basen durch verdünnte Mineralsäuren eine genauere Kenntnis zu erhalten, wurde ferner diese Umsetzung kolorimetrisch verfolgt, wobei sich aus den diesbezüglichen Ergebnissen wiederum die Gleichgewichtskonstante des Systems Farblösung+Säure errechnen liess.

§. 2. Apparatur.

a) *Ultraviolettes und infrarotes Gebiet.*

Sowohl für den ultravioletten wie auch für den infraroten Teil des Spektrums wurde ein Quarzspektrograph (E3) von A. Hilger, London, in Verbindung mit einem rotierenden Sektor derselben Firma benutzt.

(Dispersion bei 5000 Å.E. = 65 Å.E. pro mm
bei 2500 Å.E. = 8 Å.E. pro mm
Länge des Spektrums von 2500—5000 Å.E. = 109,7 mm)

Im Infraroten war so justiert, dass die Dispersion bei 5000 Å.E. = 62 Å.E. pro mm betrug, während die bei 2500 Å.E. dieselbe blieb.

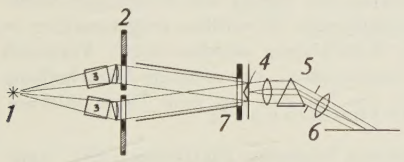


Fig. 1.
Schematische Darstellung des Strahlenganges.

1. Lichtquelle
2. Rotierende Sektoren
3. Absorptionsgefässe
4. Zwillingsprisma
5. Spektrograph
6. Photoplatte
7. Strahlengangblende mit Compurverschluss.

Die Hilgersche Sektorenmethode ist derart bekannt, dass auf die Beschreibung näherer Einzelheiten hier verzichtet werden kann, zumal das Prinzip aus der Figur 1 hervorgeht.

1. Als Lichtquelle wurde eine kondensierte Funkenentladung zwischen Molybdänelektroden benutzt.
2. Beide Sektorenscheiben besitzen Doppelsegmente von je 90° Öffnung. Die des variablen Sektors gestatten eine Intensitätsvariation mittels einer dekadi-

schen logarithmischen Einteilung. Anstelle der Intensitätsvariation tritt eine Zeitvariation gemäss:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I_1} = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{a_2}{a_1} = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t_0}$$

ε = molarer Extinktionskoeffizient
c = molare Konzentration
d = Schichtdicke
a_2/a_1 = Verhältnis der Sektorenöffnungen
t_1/t_0 = Verhältnis der Belichtungszeiten
I_0/I_1 = Verhältnis der Intensitäten.

3. Der optisch wirksame Weg in den von der Firma Silectra, Uster, gelieferten Quarzabsorptionsgefässen beträgt 4 cm.
4. Das Zwillingsprisma (Hilger) zerlegt das auffallende Strahlenbündel in zwei getrennte, deren eines nur durch das Lösungsmittel, deren anderes nur durch die absorbierende Lösung gegangen ist.
5. Die Spaltweite betrug für die Absorptionsmessungen 0,05 mm.
6. Als Plattenmaterial kam ausschliesslich die Lumière-Platte „Lumichrome", 10 × 25 cm zur Verwendung. Kürzere Platten schmiegen sich der Kassettenkrümmung nicht so an, dass ein hinsichtlich der Übereinstimmung Wellenlängenskala—Spektrum einwandfreies Arbeiten gewährleistet ist.
7. Als Strahlengangblende wurde das Gehäuse eines ausziehbaren Photoapparates in den Strahlengang eingeschaltet. Der Compurverschluss gestattete eine sehr genaue Zeitkontrolle und -fixierung.

Die Plattenausmessung wurde so gehandhabt, dass die auf den Platten vorhandenen Linien gleicher Schwärzung, d. i. gleicher auffallender Intensität unter der Lupe markiert und mit einer unter dem Messmikroskop vermessenen Platte des Molybdänemissionsspektrums verglichen und ausgemessen wurden. Mit Hilfe dieses Standardspektrums konnte eine infolge ungünstiger Plattenlage in der Kassette eventuell auftretende Verschiebung genauestens korrigiert werden.

Entwickelt wurden die Platten jeweils genau 9 Minuten mit einem im Institut hergestellten Glycinentwickler, worauf sie normal weiterbehandelt wurden.

Bei den Messungen im infraroten Teil des Spektrums wurde wegen der Linienarmut des Molybdäns in dieser Gegend das von einer Autolampe erzeugte kontinuierliche Spektrum als Untergrund benutzt, über das jeweils anstelle der Wellenlängenskala das Emissionsspektrum des Neons mit Hilfe einer direkt vor den Spalt des Spektrographen einschwenkbaren Neonröhre aufgenommen wurde. Die sich ergebenden Punkte gleicher Schwärzung wurden durch Vergleich mit den einphotographierten Neonlinien ausgemessen. Die sonstige Verarbeitung und Behandlung der Platten war dieselbe wie bei den aus dem Ultravioletten herrührenden Platten.

Zur Verwendung kam im Infraroten folgendes Plattenmaterial: Agfa 810, Codak L und Ilford IR.

b) *Sichtbares Gebiet.*

Zur Messung der Absorption im sichtbaren Gebiet stand ein Spektralphotometer nach König und Martens in Verbindung mit einer Osram-Punktlichtlampe in parabolischer Fassung (H. Sutter, Basel) zur Verfügung.

Gemessen wurde, als sich in diesem Gebiet nur ein Abklingen der aus der Ultraviolettmessung sich ergebenden Absorptionskurven feststellen liess, in Intervallen von je 100 Å.E., und zwar wurde jeder Messpunkt sechsmal eingestellt,

woraus sich die Messgenauigkeit zu $\pm$ 0,25% ergibt. Dieser Fehler liegt innerhalb der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung durch Wägung und Verdünnung.

Der optisch wirksame Weg betrug in einem von LEYBOLD, Köln, hergestellten Glasgefäss 4 cm.

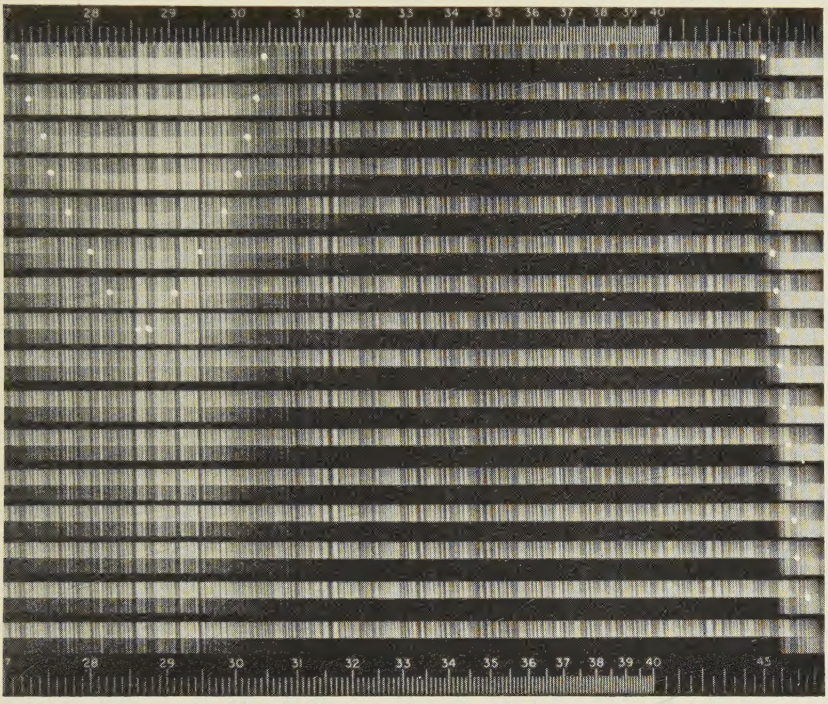


Fig. 2.
Absorption des p-Dimethylamino-benzalacetons in Wasser.
($c = 6{,}5 \times 10^{-4}$ molar. Sektorvariation: 0,0—1,5 in log. Einh.
Zeitvariation: 10,0—316,8 Sekunden).

Experimenteller Teil.

§ 3. Übersicht.

Die Absorptionsmessungen erstreckten sich über folgende Körper:

1. a) p-Dimethylamino-benzalacetophenon in Alkohol
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5$ in C_2H_5OH, Farbbase
b) Dasselbe+Salzsäure in Alkohol
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5{+}HCl$ in C_2H_5OH, farblos

2. a) p-Dimethylamino-benzalbenzylcanid in Alkohol
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5$ in C_2H_5OH, Farbbase

b) Dasselbe + Salzsäure in Alkohol
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5 + HCl$ in C_2H_5OH, farblos

c) Dasselbe + Dimethylsulfat in Alkohol
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5 + (CH_3)_2SO_4$ in C_2H_5OH, farblos

3. a) p-Dimethylamino-benzalaceton in Alkohol und in Wasser
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$ in C_2H_5OH bzw. H_2O, Farbbase

b) Dasselbe + Salzsäure in Alkohol und in Wasser
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + HCl$ in C_2H_5OH bzw. H_2O, farblos

c) Dasselbe + Schwefelsäure in Wasser
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + H_2SO_4$ in H_2O, farblos

d) Dasselbe + Überchlorsäure in Wasser
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + HClO_4$ in H_2O, farblos

e) Dasselbe + Methyljodid in Wasser
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + CH_3J$ in H_2O, farblos

f) Benzalaceton in Alkohol
$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$ in C_2H_5OH, farbloses Chromogen

4. a) Auraminchlorhydrat in Alkohol
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}\underset{\displaystyle HCl{=}N{-}H}{\underset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2$ in C_2H_5OH, farb. Chlorhydr.

b) Dasselbe als freie Base in Alkohol
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}\underset{\displaystyle N{-}H}{\underset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2$ in C_2H_5OH, farblose Base

Mit Ausnahme eines Auraminpräparates stammen die oben angeführten farbigen Ausgangsprodukte, sowie die unter 2. c) und 3. e) angeführten farblosen Anlagerungsprodukte, aus der Organischen Abteilung der Chemischen Anstalt der Universität Basel, und ich möchte schon an dieser Stelle den Herren Prof. Dr. H. Rupe und Dr. A. Collin meinen besten Dank für ihre häufigen Bemühungen und ihr Interesse, sowie die Überlassung der Präparate, aussprechen. Die farblosen Salze wurden durch Zusatz berechneter Mengen von in ihrer molaren Zusammensetzung

bekannten Säuren zu den Farblösungen selbst hergestellt. Die freie Base des Auramins wurde dadurch gewonnen, dass zu einer alkoholischen Lösung des Auraminchlorhydrates bekannter Konzentration eine bestimmte Menge alkoholischer Kalilauge bekannter molarer Zusammensetzung zugegeben wurde. Dem Lösungsmittel wurde in allen Fällen die berechenbare überschüssige Menge der entfärbenden Säure bzw. alkoholischen Kalilauge zugesetzt, womit auf Grund der Methode die absorbierenden Einflüsse dieser Zusätze eliminiert waren und nur die Absorption des Farbkörpers bzw. seiner Base oder seines Salzes zur Messung gelangte.

§ 4. Dimethylamino-benzalacetophenon in Alkohol.

Als Chromogen dieser lebhaft rotgelben Farbbase

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH—CH—CO—C_6H_5$$

ist das schwach gelbliche Benzalacetophenon

$$C_6H_5—CH—CH—CO—C_6H_5$$

anzusprechen, das durch die Anlagerung der auxochromen Dimethylamino-Gruppe $(CH_3)_2N—$ zu einem Farbstoff wird.

Entsprechend den einleitenden Bemerkungen hat man sich die Salzbildung wie folgt vorzustellen:

$$\underset{\text{farbig}}{(CH_3)_2N\text{–}C_6H_4\text{–}CH=CH\text{–}CO\text{–}C_6H_5} + HCl \rightleftarrows \underset{\text{HCl}}{(CH_3)_2N\text{–}C_6H_4\text{–}CH=CH\text{–}CO\text{–}C_6H_5} \quad \text{farblos}$$

Bei der Farbbase ist der Stickstoff der Dimethylamino-Gruppe dreiwertig, beim farblosen Chlorhydrat dagegen fünfwertig. Die am p-Dimethylamino-benzalaceton in der Einleitung gemachten Bemerkungen hinsichtlich der Salzbildung lassen sich somit auf das p-Dimethylamino-benzalacetophenon übertragen.

Nach Kauffmann[1]) liegt das erste Maximum des Chromogens Benzalacetophenon bei $n = 35000$ cm^{-1} [2]). Die entsprechende erste Extremstelle beim p-Dimethylamino-benzalacetophenon hat den Wert $n = 24250$, während diese Bande bei der alkoholischen Salzsäurelösung ihr Maximum bei $n = 32810$ besitzt. Beim Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, d. h. bei der Salzbildung tritt also eine Verschiebung der ersten Absorptionsbande gegen das Ultraviolette zu um $n = 8560$ ein.

[1]) H. Kauffmann, loc. cit.

[2]) Die Vergleichsmöglichkeit der Werte von Kauffmann ergibt sich aus der Übereinstimmung der nachfolgend besprochenen Ergebnisse am p-Dimethylamino-benzal-benzyl-cyanid mit von Kauffmann angegebenen Daten.

Sowohl bei dem Farbstoff, wie auch bei dem farblosen Chlorhydrat handelt es sich um alkoholische Lösungen, wobei auf die Eigentümlichkeit hinzuweisen ist, dass das erste Maximum der Salzsäurelösung bei $n = 32810$ liegt und nicht bei $n = 35000$, wo man es anzunehmen hat, wenn der Satz von Kauffmann, Henrich u. a. (s. pag. 438) richtig ist, dass der Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, auf dem die Salzbildung beruht, die Wirkung der auxochromen Gruppe auslöscht. Auf diesen Umstand im Verhalten der alkoholischen Lösungen wird

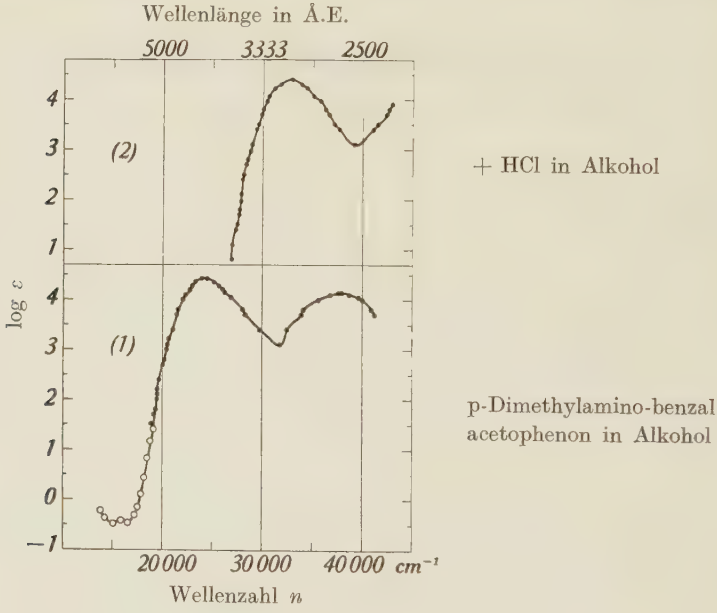


Fig. 3.

Absorptionskurven der Benzalacetophenonreihe in Alkohol.
(1) p-Dimethylamino-benzalacetophenon in Alkohol.
(2) p-Dimethylamino-benzalacetophenon + HCl in Alkohol.

bei der Besprechung des p-Dimethylamino-benzalacetons noch näher einzugehen sein. Hier ist nur soviel zu bemerken, dass eine völlige Aufhebung der auxochromen Wirkung bei der Salzbildung in Alkohol nicht eintritt, sondern nur eine Zurückdrängung.

Innerhalb des sichtbaren Gebietes ist eine kleine Absorptionsbande bei $n = 15800$ nachweisbar. Ebenso deutet der leichte Anstieg an der Grenze zwischen dem Sichtbaren und Infraroten auf eine kleine Absorptionsbande hin, doch entzieht sich eine solche auf den photographischen Platten der Feststellung.

Tabelle 1.

Quantitative Verhältnisse bei Benzalacetophenon.

		Max. I	Min. I	Max. II
Benzalacetophenon in Alkohol (nach KAUFFMANN)	n	35000	—	—
p-Dimethylamino-benzalaceto-	n	24250	31800	37800
phenon in Alkohol	$\log \varepsilon$	4,43	3,10	4,14
p-Dimethylamino-benzalaceto-	n	32810	38130	—
phenon + HCl in Alkohol .	$\log \varepsilon$	4,40	3,10	—

Um sicher zu sein, dass durch die Salzbildung die Bandenverschiebung vom Sichtbaren gegen das Ultraviolette zu erfolgt und nicht eventuell die erste Bande in das Infrarote verschoben wird, wurden Absorptionsmessungen auch im Infraroten bis etwa $n = 11500$ am farblosen Chlorhydrat vorgenommen, die jedoch keinerlei Absorption in diesem Gebiet nachweisen liessen.

§ 5. p-Dimethylamino-benzalbenzylcyanid in Alkohol.

Dieser intensiv gelbe, im festen Zustand leuchtend gelbgrün fluoreszierende Körper ist schon von KAUFFMANN dargestellt und eingehend beschrieben worden[1]). Die Base bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure und Überchlorsäure schön kristallisierte, farblose Salze und mit Dimethylsulfat ein farbloses Anlagerungsprodukt.

Die Konstitution der Farbbase wird von H. RUPE und seinen Mitarbeitern in Übereinstimmung mit KAUFFMANN[2]) wie folgt angegeben:

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH=\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}—C_6H_5\,.$$

Im Gegensatz zu dem vorangehend beschriebenen p-Dimethylaminobenzalacetophenon ist hier nicht nur das Chromogen als solches, sondern innerhalb diesem auch die chromophore Gruppe geändert. War sie dort in der Gruppierung —CH=CH—CO— zu suchen, so ist sie hier durch das Cyanstryryl

$$—CH=\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}—C_6H_5$$

[1]) H. KAUFFMANN, Ber. **50,** 515ff., 1917.

[2]) H. RUPE, A. COLLIN, W. SIGG, Helv. Chim. Acta **14,** 1355, 1931. — H. KAUFFMANN, Ber. **50,** 515ff., 1917.

gegeben, das durch die Anlagerung des Benzolkernes zu einem Chromogen wird, das nach KAUFFMANN[1]) als Kristall rein weiss ist und keinerlei Fluoreszenz besitzt. Die Einführung der Dimethylamino-Gruppe ruft auch in diesem Falle die kräftige Farbe, sowie die intensive Fluoreszenz hervor, die allerdings nach KAUFFMANN nur an den festen Zustand gebunden ist.

Der Umsatz mit Säuren erfolgt wieder am dreiwertigen Stickstoff der auxochromen Dimethylamino-Gruppe, ebenso wie die Anlagerung des Dimethylsulfates, wodurch derselbe fünfwertig wird und die Entfärbung bewirkt.

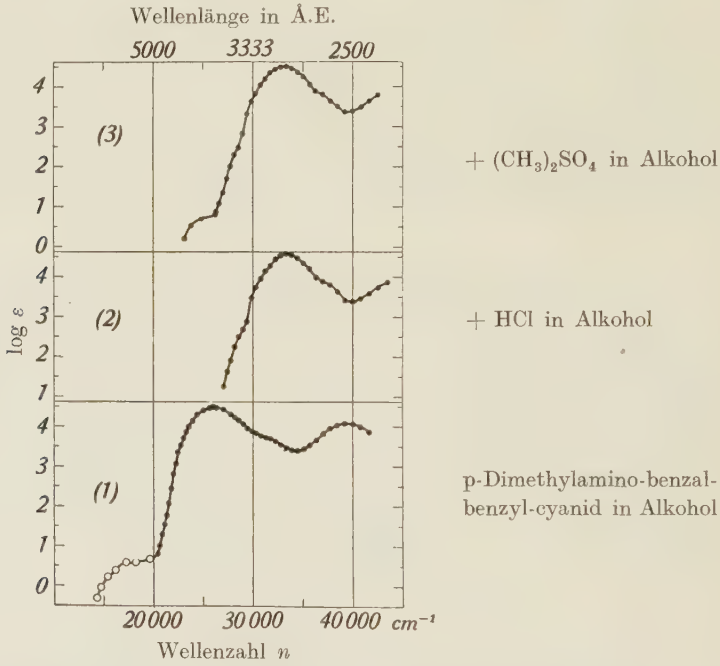


Fig. 4.

Absorptionskurven der Benzal-benzyl-cyanidreihe in Alkohol.
(1) p-Dimethylamino-benzal-benzyl-cyanid in Alkohol,
(2) p-Dimethylamino-benzal-benzyl-cyanid + HCl in Alkohol,
(3) p-Dimethylamino-benzal-benzyl-cyanid + $(CH_3)_2SO_4$ in Alkohol.

H. KAUFFMANN gibt für die Lage des ersten Absorptionsmaximums die Wellenlänge 3850 Å.E., d. i. $n = 25950$ an[2]). Mit diesem Wert stimmt der vorliegend gemessene Wert von $n = 25950$ völlig überein, woraus sich die Berechtigung des Vergleiches

[1]) H. KAUFFMANN, Bez. zwischen chem. Konstanten usw., loc. cit.
[2]) H. KAUFFMANN, loc. cit.

der Kauffmannschen Messungen mit den vorliegenden ohne weiteres ergibt.

Die Absorptionskurve der Farbbase zeigt den typischen Verlauf der Benzalketone, nur ist der ersten Bande gegen das Sichtbare zu noch eine kleinere Bande vorgelagert, die sich auch in dem Anlagerungsprodukt des Körpers mit Dimethylsulfat wiederfindet, das in kristalliner Form vorlag und somit die Herstellung grösserer Konzentrationen gestattete, wodurch der Verlauf der Absorption auch bei kleinen Werten des Extinktionskoeffizienten ε verfolgt werden konnte, während dies bei der alkoholischen Salzsäurelösung aus Gründen der durch den Zusatz von Säuren automatisch folgenden Konzentrationsverminderung nicht der Fall war, weswegen sich bei dieser Lösung die vorgelagerte Bande nicht mehr nachweisen liess. Die Ähnlichkeit der Kurven ist auch so noch sehr überzeugend, zumal die Untersuchung des Anlagerungsproduktes mit Dimethylsulfat im Infraroten bis etwa $n = 11600$ keine ersichtliche Absorption in diesem Gebiet ergab, die darauf hätte schliessen lassen, dass eine Verschiebung der ersten Absorptionsbande gegen das Infrarote zu infolge der Salzbildung bzw. Anlagerung an der Dimethylamino-Gruppe stattgefunden hätte.

Tabelle 2.

Quantitative Verhältnisse bei Benzal-benzyl-cyanid.

		Max. I	Min. I	Max. II
p-Dimethylamino-benzal-	n	25950*)	—	—
benzyl-cyanid	n	25950	34470	39550
in Alkohol	log ε	4,50	3,40	4,09
Dasselbe + HCl	n	33400	39650	—
in Alkohol	log ε	4,57	3,39	—
Dasselbe + $(CH_3)_2SO_4$	n	33100	39450	—
in Alkohol	log ε	4,49	3,39	—

*) Nach Kauffmann.

Das reine Chromogen fehlt in dieser Zusammenstellung, da sich in der Literatur kein Wert dafür auffinden liess.

§ 6. p-Dimethylamino-benzalaceton in Alkohol und in Wasser.

Die in § 4 erwähnte Eigentümlichkeit der alkoholischen Salzsäurelösung legte den Gedanken nahe, dass die Esterbildung beim Zusatz von Säure zu Alkohol eventuell einen störenden

Einfluss auf den Ablauf der Reaktion der Entfärbung haben könne, weshalb bei dem p-Dimethylamino-benzalaceton

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH=CH—CO—CH_3$$

die Entfärbung bei der Salzbildung nicht nur in alkoholischer, sondern auch in wässeriger Lösung spektrographisch hinsichtlich der Absorption untersucht wurde.

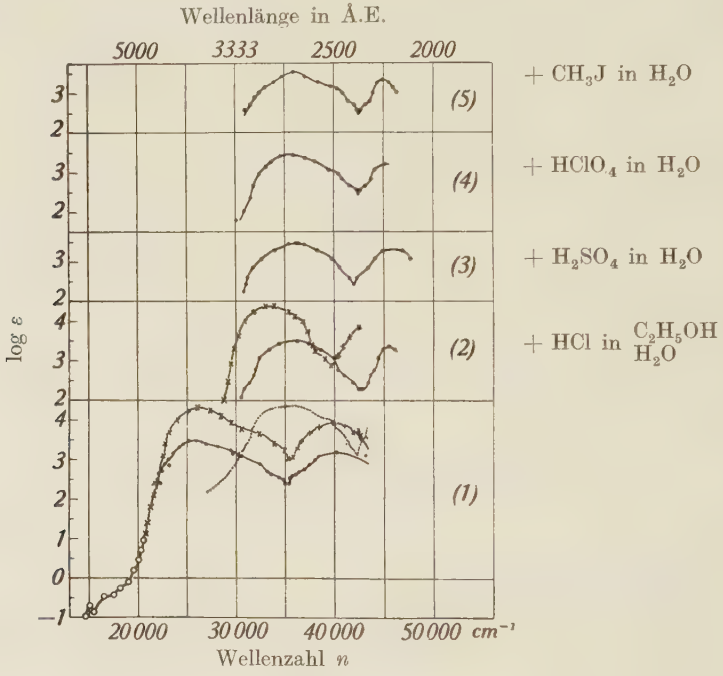


Fig. 5.

Absorptionskurven der Benzalacetonreihe.

. . . . . Benzalaceton in Alkohol

(1) p-Dimethylamino-benzalaceton in Alkohol
„ „ „ Wasser
(2) „ „ + HCl in Alkohol
„ „ + HCl in Wasser
(3) „ „ + H_2SO_4 in Wasser
(4) „ „ + $HClO_4$ in Wasser
(5) „ „ + CH_3J in Wasser

(Da die Kurven sich überlagern würden, sind sie entsprechend dem angegebenen Maßstab übereinander gezeichnet. Dasselbe gilt für die vorangehenden und nachfolgenden Kurven.)

Das farblose Chromogen Benzalaceton ((1) ...) besitzt ein erstes Maximum der Absorption bei $n = 36050$, während ein

zweites Maximum infolge der bei $n = 43500$ einsetzenden Absorption des Alkohols der Messung nicht mehr zugänglich ist. Tritt zu dem Benzalaceton als Chromogen die kräftige auxochrome Gruppe $(CH_3)_2N$—, so entsteht der als Ausgangsprodukt für die Salzlösungen benutzte Farbstoff p-Dimethylamino-benzalaceton, dessen Absorptionsverlauf in Alkohol durch die obere Kurve in (1) wiedergegeben ist, während die Absorption in Wasser der unteren Kurve (1) folgt. Innerhalb der Messgenauigkeit liegen die Extrema der Absorption in beiden Fällen bei denselben Wellenzahlen, wie auch der gesamte Kurvenverlauf als gleich anzusprechen ist. Im Extinktionskoeffizienten, dessen Logarithmus als Ordinate aufgetragen ist, unterscheiden sich jedoch beide Kurven durchschnittlich um den Faktor 6,6, d. h. die Absorption in Alkohol ist um diesen Faktor grösser als in Wasser.

Die Messungen im sichtbaren Teil des Spektrums ($n = 25000$ bis $n = 14000$) lassen eine charakteristische Absorption nicht erkennen, mit Ausnahme eines kleinen Maximums bei $n = 15000$. (Leere Kreise in (1) o—o—o, im Anschluss an die Kurve (1) der alkoholischen Lösung.)

Gibt man zu der kräftig grüngelb gefärbten, alkoholischen oder wässerigen Lösung des p-Dimethylamino-benzalacetons eine verdünnte Mineralsäure, so tritt eine sofortige Entfärbung ein, die sich in wässeriger Lösung bis zur absoluten Farblosigkeit treiben lässt, während die alkoholischen Lösungen immer noch spurenweise gelblich gefärbt erscheinen, ungeachtet des beträchtlichen Überschusses an Säure. Eine nähere Besprechung dieses Umstandes erfolgt bei den kolorimetrischen Messungen.

Sowohl qualitativ wie auch quantitativ zeigen die Absorptionskurven der drei Salzlösungen (2), (3), (4), sowie des Anlagerungsproduktes von Jodmethylat an p-Dimethylaminobenzalaceton (5) innerhalb der Fehlergrenzen weitgehendste Übereinstimmung, mit Ausnahme der alkoholischen Salzsäurelösungs-Kurve. Während das erste Maximum des p-Dimethylaminobenzalacetons bei den in wässeriger Lösung sich befindenden Salzen eine generelle Verschiebung um rund $n = 10000$ erfährt, beträgt diese Verschiebung bei der alkoholischen Salzsäurelösung nurmehr $n = 7450$.

Aus der Betrachtung der folgenden Tabelle 3 geht mit grosser Deutlichkeit hervor, dass die Absorptionsmaxima der in Wasser gelösten Salze, sowie des erwähnten Anlagerungsproduktes weitgehend mit denen des reinen Chromogens Benzalaceton zusammenfallen, dass also mit anderen Worten der Einfluss der auxochromen Dimethylamino-Gruppe nicht nur zurückgedrängt, sondern völlig

aufgehoben wird, während dies bei der alkoholischen Lösung des farblosen Chlorhydrates nicht der Fall ist. Auch bleibt der Unterschied der alkoholischen Lösung gegenüber der wässerigen Lösung hinsichtlich des Extinktionskoeffizienten grössenordnungsmässig bestehen.

Tabelle 3.

Quantitative Verhältnisse bei Benzalaceton.

		Max. I	Min. I	Max. II
Benzalaceton in Alkohol . . .	n	36050	42250	—
	log ε	4,37	3,12	—
p-Dimethylamino-benzalaceton	n	26100	35350	39850
in Alkohol	log ε	4,31	3,02	3,93
p-Dimethylamino-benzalaceton	n	26000	35200	40250
in Wasser	log ε	3,49	2,38	3,20
p-Dimethylamino-benzalaceton	n	33550	39650	—
+ HCl in Alkohol	log ε	4,37	2,88	—
p-Dimethylamino-benzalaceton	n	36250	42600	45500
+ HCl in Wasser	log ε	3,49	2,29	3,36
p-Dimethylamino-benzalaceton	n	36200	42000	46000
+ H_2SO_4 in Wasser	log ε	3,46	2,41	3,29
p-Dimethylamino-benzalaceton	n	35400	42450	45150
+ $HClO_4$ in Wasser	log ε	3,45	2,45	3,33
p-Dimethylamino-benzalaceton	n	35900	42500	44900
+ CH_3J in Wasser	log ε	3,52	2,48	3,32

Eine ziemlich eingehende Untersuchung des Anlagerungsproduktes von Jodmethyl im infraroten Gebiet liess keine Absorption in diesem Gebiet nachweisen, sodass auch in diesem Falle angenommen werden muss, dass die Überführung vom Farbkörper zum farblosen Salz eine Verschiebung der Absorptionsbanden vom Sichtbaren gegen das Ultraviolette zu im Gefolge hat, eine Annahme, die durch die nahezu völlige Übereinstimmung der entsprechenden Kurven hinsichtlich der Form wie auch der Intensität der Banden weitgehend unterstützt wird. Einer Verschiebung gegen das Infrarote bei der Salzbildung widerspricht auch der Umstand, dass dabei das ganze Bandensystem aus dem Ultravioletten, wie es im Farbkörper vorhanden ist, in das Infrarote gerückt werden müsste, wobei die Grösse einer solchen Verschiebung unwahrscheinlich grosse Ausmasse annehmen müsste, oder aber, dass dieses ganze Bandensystem durch irgendwelche Einflüsse zum Verschwinden gebracht würde

mit Ausnahme der ersten Hauptbande, wofür eine Erklärung aber nicht gegeben werden kann.

In rein technischer Hinsicht ist noch zu erwähnen, dass es in den meisten Fällen nicht möglich war, den Verlauf der Absorption bei den Salzlösungen bis zu Werten des Extinktionskoeffizienten unterhalb $\varepsilon = 100$ (log $\varepsilon = 2{,}0$) zu verfolgen, da diese Lösungen durch Zusatz von verdünnten Säuren zu den vorliegenden Farbstofflösungen erhalten wurden, wodurch naturgemäss eine starke Abnahme der Konzentration bedingt war. Da in dem Absorptionsgesetz von LAMBERT neben der Konzentration der Lösung auch die Schichtdicke des durchstrahlten absorbierenden Stoffes eingeht, wäre die Verfolgung der Absorption durch Vergrösserung der Schichtdicke prinzipiell möglich. Bei der benutzten Hilgerschen Methode ist dieser Weg jedoch infolge der Neigung der beiden Absorptionsgefässe gegeneinander nicht gangbar. Dieser Mangel fällt auch nicht wesentlich ins Gewicht, da für die Beurteilung der Absorption in der Hauptsache die Lage bzw. die Verschiebung der Maxima massgebend ist.

Hinsichtlich der Schreibweise der Salze, bzw. im folgenden Falle des Auramins, der freien Base und des Chlorhydrates sei bemerkt, dass der Gebrauch des Valenzstriches nur ein schematischer ist. Es besteht also absolut die Möglichkeit einer ionogenen Bindung, oder, wie es im Falle des Auramins sehr wahrscheinlich erscheint, einer nicht-lokalisierten Anlagerung des Anions Cl im Molekül. Auf die Schwierigkeit der Nomenklatur in diesen Fällen hat schon KAUFFMANN[1]) hingewiesen und die aus der Lehre von den Komplexsalzen entnommene Schreibweise vorgeschlagen. Da in unserem Falle auf die Frage der Bindung nicht näher eingegangen wird, wurde die angegebene einfache Schreibweise verwendet.

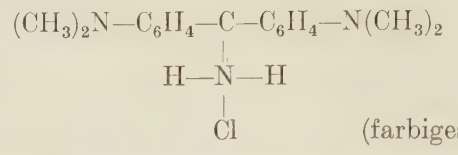
§ 7. Auramin.

Schon in der Einleitung wurde der Gegensatz zwischen den im Vorhergehenden besprochenen Benzalketonen und den bekannten basischen Farbstoffen der Triphenylmethan-, Auramin-, Safranin-, Oxazinreihe usw. betont, die als Salze alle gefärbt sind, während jene als Salze durchweg farblos, als Basen dagegen gefärbt auftreten.

Zur Untersuchung des Unterschiedes wurde das Auramin herangezogen, dessen Konstitutionsformel sich unter Beachtung

[1]) H. KAUFFMANN, loc. cit. pag. 302.

der im vorigen Paragraphen gemachten Bemerkung folgendermassen schreiben lässt:



(farbiges Chlorhydrat)

Die Anlagerung der Säure erfolgt also nicht wie bei den Benzalketonen am Stickstoff einer der beiden Dimethylamino-Gruppen, sondern am Stickstoff der unmittelbar am Zentralatom sitzenden Amino-Gruppe $-NH_2$, die ja als solche ebenfalls als auxochrome Gruppe zu betrachten ist. Es liegt somit hier der Fall vor, dass neben den zwei sehr starken auxochromen Dimethylamino-Gruppen

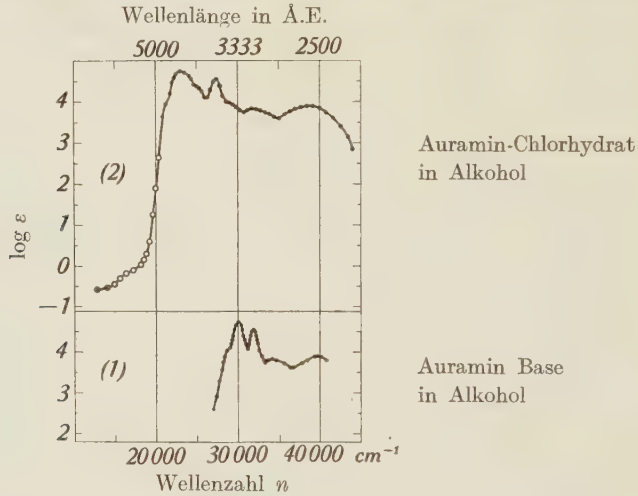


Fig. 6.

Absorption der Auraminreihe in Alkohol.
(1) Auramin-Base in Alkohol,
(2) Auramin-Chlorhydrat in Alkohol.

noch eine weitere solche auftritt, wobei zu beachten ist, dass diese, von den beiden ersteren durch je einen Benzolkern getrennt, direkt am zentralen Kohlenstoff sich befindet. Schon KAUFFMANN[1]) sprach die Ansicht aus, dass solche am Zentralatom sitzenden Auxochrome die Farbe nicht nur nicht verstärken, sondern ihr sogar entgegenwirken.

Spektrographisch äussert sich dieses Gegenspiel der auxochromen Gruppen ausserhalb dem Zentralatom und der auxo-

[1]) H. KAUFFMANN, loc. cit. S. 303.

chromen Gruppe am Zentralatom darin, dass die Banden des gelben Chlorhydrates gegen die entsprechenden Banden der farblosen Base nach dem Sichtbaren zu verschoben sind, also gerade entgegengesetzt wie bei den Benzalketonen, bei denen die Banden der farblosen Salze gegen die Banden der farbigen Basen nach dem Ultraviolett zu verschoben sind.

Die Absorptionskurve des Auramins besitzt vier ausgesprochene Maxima innerhalb dem untersuchten Gebiet, deren erste grössenordnungsmässig um den gleichen Betrag $n = 7080$ gegen das Sichtbare zu verschoben wird bei der Salzbildung, wie die entsprechende Bande der Benzalketone gegen das Ultraviolette.

Die Untersuchung des sichtbaren Gebietes und des Infraroten lieferte auch in diesem Falle nur mehr den steilen Abfall der Absorptionskurve des Chlorhydrates zu niederen Werten des Extinktionskoeffizienten, ohne weitere Charakteristika zu bieten (o—o—o sichtbares, ⊗ — ⊗ infrarotes Gebiet).

Tabelle 4.

Quantitative Verhältnisse bei Auramin.

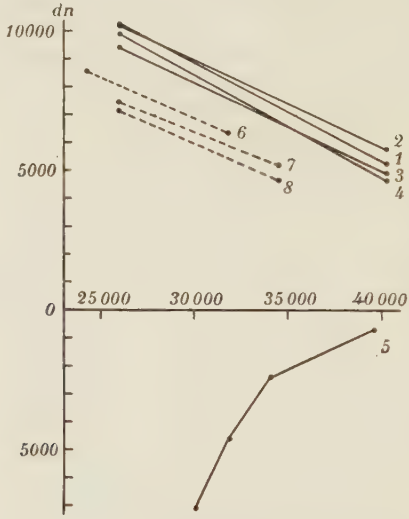
		Base	Chlorhydrat	Verschiebung
Max. I	n	30060	22980	− 7080
	log ε	4,74	4,74	
Min. I	n	31200	26170	− 5030
	log ε	4,08	4,08	
Max. II	n	31900	27300	− 4600
	log ε	4,56	4,55	
Min. II	n	33330	30800	− 2530
	log ε	3,75	3,75	
Max. III	n	34200	31800	− 2400
	log ε	3,83	3,84	
Min. III	n	36670	34950	− 1720
	log ε	3,61	3,61	
Max. IV	n	39600	38900	− 700
	log ε	3,90	3,90	

§ 8. Die Verschiebung der Maxima als Funktion der Wellenzahl.

Wie aus der vorangehenden Tabelle 4 und auch aus den beiden Absorptionskurven des Auramins zu entnehmen ist, wird bei der Salzbildung nicht die Absorptionskurve im Ganzen aus dem Ultravioletten in das Sichtbare gerückt, sondern die Kurve ge-

wissermassen auseinandergezogen, wobei die erste Bande die grösste Verschiebung mitzumachen hat, während die letzte der Messung zugängliche nur unmerklich an der Verschiebung teilnimmt. Die gleiche Erscheinung zeigen auch die Benzalketone in einem etwas geringeren Masse und, infolge des gerade entgegengesetzten Verhaltens, mit entgegengesetzten Vorzeichen.

Trägt man als Abszisse die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima der Basen auf und als Ordinate die zu diesen Maxima gehörenden Verschiebungen, um zu den entsprechenden Maxima der Salze zu gelangen, so erkennt man deutlich die Abhängigkeit dieser Verschiebungen von der Wellenzahl. In der folgenden Fig. 7



Relat. Verschiebung der Maxima d. Salze gegen die der Basen. (Abszisse: Wellenzahl n; Ordinate: Verschiebung dn).

Fig. 7.

1 = p-Dimethylaminobenzalaceton + HCl in Wasser
2 = „ + H_2SO_4 in Wasser
3 = „ + $HClO_4$ in Wasser
4 = „ + $(CH_3)J$ in Wasser
5 = Auraminchlorhydrat in Alkohol
6 = p-Dimethylamino-benzalacetophenon + HCl in Alkohol
7 = p-Dimethylamino-benzal-benzyl-cyanid + HCl in Alkohol
8 = „ „ „ „ + $(CH_3)_2SO_4$ in Alkohol.

geben die ausgezogenen Kurven diesen Zusammenhang zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Maxima, während die gestrichelten Kurven aus dem Vergleich eines Maximums mit dem nachfolgenden Minimum resultieren, da es verschiedentlich nicht möglich war, ein zweites Maximum festzustellen infolge der Absorption der Lösungsmittel.

Immerhin unterstreichen auch diese die augenscheinliche Tendenz der Abnahme der relativen Verschiebung mit zunehmender Wellenzahl, also gegen das Ultraviolette zu. In welcher Form diese Abnahme verläuft, lässt sich bei den Benzalketonen nicht feststellen, da im besten Falle nur zwei Maxima vorliegen. Gegen die Annahme eines linearen Verlaufes spricht aber ohne Zweifel das Auramin, bei dem die Verschiebung als Funktion der Wellenzahl sich derart ändert, dass man eher geneigt ist, anzunehmen, dass die angelagerten Säuren auch im sehr kurzwelligen Ultraviolett noch eine, wenn auch sehr kleine Wirkung ausüben.

Jedenfalls wird man als sicher annehmen können, dass, da die gesamte Erscheinung wohl auf eine Änderung der Valenzschwingungen zurückzuführen ist, die Beeinflussung dieser Schwingungen durch die angelagerten Molekülgruppen im wesentlichen an den Molekülgruppen der Farbkörper erfolgt, die für die Farbe massgebend sind, d. h. im Falle der Benzalketone also an der Dimethylamino-Gruppe. Da diese Gruppe aber, wie die folgende Tabelle 5 zeigt, nicht in jedem Falle dieselbe Verschiebung als Auxochrom gegenüber dem Chromogen bewirkt, sondern diese Wirkung wesentlich von der Konstitution des Chromogens abhängig ist, wird man wohl anzunehmen haben, dass diese Wechselwirkung von Auxochrom zu Chromogen auch bei der Salzbildung eine gewisse Rolle spielt.

Tabelle 5.

Die auxochrome Wirkung der Dimethylamino-Gruppe.

	Max. I n	$+ (CH_3)_2N$ n	Verschiebung dn
m-Nitrotoluol (nach KAUFFMANN)	38000	22650	15350
Benzalaceton	36050	26100	9950
Benzalacetophenon	35000	24250	10750

Dass eine Beeinflussung des Chromogens und nicht nur eine der chromophoren Gruppe durch die Dimethylamino-Gruppe stattfindet, geht aus der Gegenüberstellung des Benzalacetons und des Benzalacetophenons hervor, deren chromophore Gruppe dieselbe ist.

Da die vorliegenden Moleküle zu kompliziert sind, um eine Aussage über die einzelnen, mehr oder weniger gekoppelten Schwingungssysteme bzw. Einzelschwingungen zu gestatten, lassen sich nähere Angaben über den Einfluss der angelagerten Salzmoleküle auf diese in quantitativer Form nicht machen.

§ 9. Messung der Ionenkonzentration.

Der Zweck dieser Messungen lag darin, die Grösse einer eventuellen Dissoziation, Assoziation oder Hydrolyse innerhalb vernünftiger Grenzen abschätzen zu können, da diese Kenntnis von Wichtigkeit erschien für die Annahme der chemischen Umsetzung der behandelten Farbstoffe mit den zugegebenen Säuren und weiterhin für die Entscheidung der Frage: Ist für die Absorption, wie sie sich an Hand der Absorptionskurven darbietet, das gesamte Farbmolekül verantwortlich zu machen, oder handelt es sich im wesentlichen um die Absorption eines in diesem Falle näher zu untersuchenden Ions?

Die Messungen wurden ausgeführt mit einem von der Fa. Gerber & Söhne, Zürich, hergestellten Apparat nach dem Prinzip einer einfachen Titration zwischen der zu untersuchenden Lösung und einer solchen von bestimmter Ionenkonzentration, die durch Zugabe einer definierten Menge Lauge solange geändert wird, bis sie ebenso gross geworden ist, wie die der untersuchten Lösung. Der Punkt gleicher Ionenkonzentration wird durch mikroskopische Beobachtung der Quecksilbersäule eines Kapillar-Elektrometers festgelegt, dessen Empfindlichkeit etwa 0,5 Millivolt beträgt. Im Moment gleicher Ionenkonzentration zeigt das Elektrometer keinen Ausschlag mehr. Als Elektrodenmaterial kam die Chinhydron-Elektrode zur Verwendung. Die Bürette für die Laugenzugabe ist so geeicht, dass der Wert der Wasserstoffionenkonzentration direkt an ihr abgelesen werden kann.

Die Untersuchungen beschränkten sich im wesentlichen auf p-Dimethylamino-benzalaceton, weil dieses sowohl in Wasser wie auch in Alkohol verhältnismässig gut löslich ist und weil es sich ferner nur um eine grössenordnungsmässige Abschätzung einer eventuellen Aufspaltung handelte.

Das zur Verfügung stehende Wasser wurde im Verlaufe der gesamten Untersuchungen etwa 20- bis 25mal gemessen, aus welchen Messungen ein Mittelwert von 6,87 für die Wasserstoffionenkonzentration resultierte.

Der von der Fa. Siegfried, Zofingen, als 99,9% gelieferte Alkohol ergab aus zahlreichen Messungen den Mittelwert 6,56.

Bei den Benzalketonen wurden die Messungen so gehandhabt, dass eine Reihe sehr wenig verschiedener Konzentrationen im Verlauf von mehreren Tagen wiederholt gemessen wurde, sodass für jede Konzentration eine gleiche Anzahl von Messwerten erhalten wurde, im Durchschnitt fünf. Der Mittelwert aus solchen fünf Messungen ist in der folgenden Fig. 8 für jede Konzentration eingetragen.

Die Werte des Wassers bzw. des Alkohols sind vergleichshalber gestrichelt bzw. strichpunktiert eingezeichnet. Infolge der gegenüber Alkohol kleineren Löslichkeit des p-Dimethylamino-benzalacetons in Wasser konnte die Wasserstoffionenkonzentration bei höheren Konzentrationen als log c = —3,0 nicht mehr gemessen werden.

Im ganzen genommen zeigen beide Lösungen einen ähnlichen Verlauf der Wasserstoffionenkonzentration mit abnehmender Konzentration, doch ist die Aufspaltung des Farbmoleküls in Wasser infolge des grösseren Dipolmomentes ausgesprochener

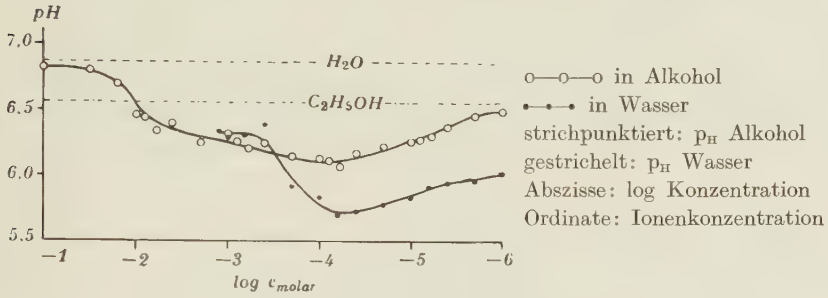


Fig. 8.

Ionenkonzentration des p-Dimethylamino-benzalacetons.

als in Alkohol, bei dem es sogar möglich ist, bei höheren Konzentrationen über den Neutralitätspunkt hinaus in das Gebiet der Basen zu gelangen.

Überraschend ist der Umstand, dass zwischen den Konzentrationen 10^{-3} und 10^{-5} die mit neutralen Lösungsmitteln verdünnten Lösungen verhältnismässig stark sauer erscheinen, obwohl der Farbstoff eine Base ist. Dass bei noch geringeren Konzentrationen der p_H-Wert sich wieder dem des Lösungsmittels nähert, dürfte wohl damit zu erklären sein, dass bei diesen kleinen Konzentrationen das Lösungsmittel zu überwiegen beginnt gegenüber dem gelösten Körper.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass zur Sicherstellung der gemessenen Werte im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität für zwei verschiedene Konzentrationen unabhängig von uns mittels zweier Methoden Kontrollmessungen vorgenommen wurden, die innerhalb der annehmbaren Fehler der Messung mit den vorliegenden übereinstimmen, wie die folgende Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

Ionenkonzentration des p-Dimethylamino-benzalacetons in Wasser.

Methode		mol. Konzentration 1×10^{-3}	mol. Konzentration 1×10^{-4}
Gerber: Chinhydronelektrode .	p_H	6,19	5,85
Drehbare Nicol	p_H	6,14	5,80
Wasserstoffelektrode	p_H	6,03	5,93

Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes lassen sich für die reinen Lösungen des Farbstoffes in Wasser die folgenden Beziehungen aufstellen:

Es sei NR eine Abkürzung für die betrachtete Farbbase, [NR] die molare Konzentration derselben, $[H^+]$ die Wasserstoffionenkonzentration pro 1000 cm^3 und $[H_0^+]$ die Konzentration der Wasserstoffionen in neutralem Wasser. Dann lässt sich aus:

$$\frac{[NR][H_2O]}{[NRHOH]} = k_1 \tag{1}$$

und

$$\frac{[NROH^-][H^+]}{[NRHOH]} = k_2 \tag{2}$$

durch Division beider Beziehungen durcheinander und Einführung des Umstandes, dass in neutralem Wasser die Konzentration der H^+-Ionen gleich ist der Konzentration der OH^--Ionen, das Verhältnis[1])

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NR][H_2O]}{[H^+]^2 - [H_0^+]^2} \tag{3}$$

[1]) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NR][H_2O]}{[NROH^-][H^+]}$. Ferner muss immer sein: $[H^+] = [NROH^-] + [OH^-]$ oder: $[NROH^-] = [H^+] - [OH^-]$. Gleichzeitig gilt für die Dissoziation des Wassers immer: $[H^+][OH^-] = k_3[H_2O]$.

Damit wird:

$$[NROH^-] = [H^+] - k_3 \frac{[H_2O]}{[H^+]} .$$

Setzt man dieses in das Verhältnis $k_1 : k_2$ ein, so erhält man:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NR][H_2O]}{[H^+]^2 - k_3[H_2O]} .$$

Da die Lösungen als neutral angenommen werden können, lässt sich $k_3[H_2O]$ ersetzen durch

$$k_3[H_2O] = [H_0^+]^2,$$

womit sich die Beziehung (3) im Text ergibt.

angeben, in dem sämtliche Grössen bekannt sind. Für den ersten Punkt der wässerigen Lösung in Fig. 8 liegen z. B. folgende Daten vor:

$$[NR] = 1{,}3 \times 10^{-3}$$
$$[H^+] = 10^{-6.33} \quad (p_H = 6{,}33)$$
$$[H_0^+] = 10^{-6.87} \quad (p_H = 6{,}87)$$

Daraus folgt nach Gleichung (3) für $k_1 : k_2 = 6{,}5 \times 10^9$, da die molare Konzentration des Wassers gleich 1 ist.

Errechnet man auf diesem Wege das Verhältnis der beiden Gleichgewichtskonstanten über die ganze p_H-Kurve, so erhält man Werte zwischen 10^9 und 10^6. Da k_1 die Konstante für die rein molekulare Lösung, k_2 die für die dissoziierte ist, ergibt sich aus der Grösse dieses Verhältnisses sofort, dass von der Dissoziation völlig abgesehen werden kann. Dasselbe Ergebnis gilt in noch höherem Masse für die alkoholische Lösung, da hier die p_H-Werte grössere Werte annehmen, d. h. näher am p_H-Wert des neutralen Lösungsmittels liegen[1]).

Eine Kontrollmessung am p-Dimethylamino-benzal-benzylcyanid, dessen Cyan-Gruppe eher eine Aufspaltung erwarten liess, ergab eine Kurve der p_H-Werte, die ganz innerhalb der Werte für die alkoholische Lösung des p-Dimethylamino-benzalacetons verläuft, also eine noch etwas geringere Aufspaltung.

Die eingangs gestellten Fragen lassen sich somit abschliessend dahin beantworten, dass erstens die Lösungen als nahezu molekular anzusehen sind und zweitens, als Folge der ersten Aussage, für die Absorption nicht irgendein Ion, sondern im wesentlichen das ganze Molekül der jeweils betrachteten Farbbase verantwortlich zu machen ist.

§ 10. Kolorimetrische Messungen.

Das Ziel dieser Messungen war, eine genauere Kenntnis zu erhalten über das Phänomen der Entfärbung der behandelten Farbbasen durch verdünnte Mineralsäuren. Sie wurden ausgeführt an einem nach den Prinzipien von J. Duboscq von der Fa. Bausch & Lomb, Rochester, U. S. A., hergestellten Kolorimeter, das durch ein Prismen- und Linsensystem hindurch die Beobachtung der Farbgleichheit zweier Tauchgefässe gestattet, von denen das eine die zu untersuchende Lösung in ihrer Schichtdicke zu variieren erlaubt, während das andere dieselbe Lösung in einer konstanten

[1]) Eine Messung der spez. Leitfähigkeit des Auramins in Alkohol ergab $\varkappa = 2{,}3 \times 10^{-5}$, was einer Aufspaltung von 0,002% entspricht.

Schichtdicke enthält. Die Umrechnung der Schichtdicken auf die Konzentration erfolgt mit Hilfe des Beerschen Gesetzes.

Bei der Messung wurde so verfahren, dass in beide Gefässe die gleiche Menge Lösung gleicher Konzentration einpipettiert und dann mittels einer Bürette in das Gefäss mit der zu untersuchenden Lösung eine definierte Menge der entfärbenden Mineralsäure zugegeben wurde, worauf die Einstellung auf Farbengleichheit erfolgte. Die in den Kurven der Fig. 9 angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus je fünf solcher Einstellungen auf Farbengleichheit dar.

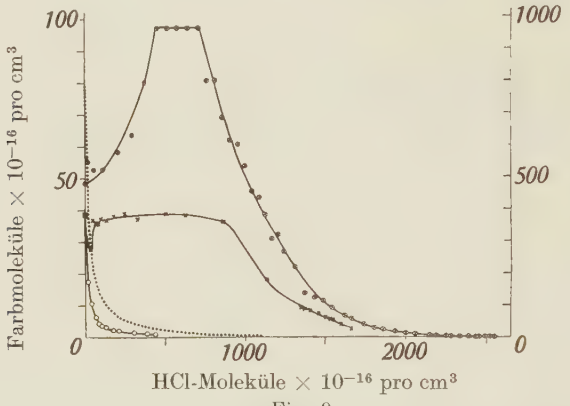


Fig. 9.

Entfärbung von p-Dimethylamino-benzalaceton durch HCl.

o—o—o—o in Wasser ($c = 6{,}4 \times 10^{-4}$)
. . . . . in Wasser ($c = 13{,}0 \times 10^{-4}$)
⟋ – ⟍ — ⟍ in Alkohol ($c = 6{,}3 \times 10^{-4}$)
⊕ –⊕—⊕ in Alkohol ($c = 80{,}0 \times 10^{-4}$) Ordinate rechts, 10-fach verkleinert).

Sie geben die Anzahl der Moleküle pro 1 cm³ an, in der Abszisse die der zugesetzten Salzsäure, in der Ordinate die der Farbbase, bzw. des entfärbten Salzes.

Während die Entfärbung in wässerigen Lösungen sofort und vollständig erfolgt, widersetzen sich alkoholische Lösungen dem sofortigen und je nach der Konzentration auch dem völligen Umsatz mit der zugegebenen Säure. Ein sehr reines, im Vacuum von 10^{-3} mm überdestilliertes Präparat von p-Dimethyl-amino-benzalaceton konnte bei einer Ausgangskonzentration von $c = 9{,}97 \times 10^{-2}$ überhaupt nicht vollständig entfärbt werden. Ebenso tritt eine Entfärbung in vollem Umfange nicht ein, wenn die zugesetzte Säure konzentriert ist. Die Konzentrationsverhältnisse spielen somit allem Anschein nach eine wesentliche Rolle, soweit es sich

um alkoholische Lösungen handelt, während in wässerigen Lösungen die Verhältnisse klarer erscheinen.

Die Entfärbungskurven legen den Gedanken nahe, dass bei den alkoholischen Lösungen die Bildung eines neuen Bestandteiles beim Zusatz der Säure erfolgt, der erst von einer gewissen Grenze des Überschusses der Säure an wieder verschwindet. Rechnet man z. B. für die Konzentration $c = 80{,}0 \times 10^{-4}$ unter Annahme ähnlicher Entfärbungsverhältnisse für die ursprünglichen Farbmoleküle wie in wässeriger Lösung, wobei sich dann die ⊕–⊕–⊕-Kurve aus der Addition der Entfärbungskurve und der des entstehenden Körpers ergibt, so findet man, dass man im wesentlichen diesen unbekannten Bestandteil bei der Entfärbung in alkoholischen Lösungen misst. Welcher Art dieser schon zu Beginn der Säurezugabe sich sehr rasch bildende Körper sein mag, ist eine rein chemische Frage, zu der an dieser Stelle nur die Vermutung ausgesprochen werden kann, dass die Esterbildung zwischen dem Alkohol und der zugegebenen Säure sich dem glatten Entfärbungsverlauf widersetzt.

Hinsichtlich der Absorptionskurven ist zu bemerken, dass die eben geschilderten Verhältnisse bei den dort verwendeten alkoholischen Lösungen nicht in Frage kommen, da bei diesen die zugesetzte Säure sich immer in einem erheblichen Überschuss befand, sodass ausser der erwähnten Differenz in der Verschiebung keine Komplikationen zu befürchten waren, da bei den benutzten Verdünnungen auch der neuentstehende Bestandteil wohl verschwunden sein dürfte, zumal die zur Messung gelangenden Lösungen jeweils am Vorabend vor der Messung hergestellt wurden, womit angenommen werden kann, dass die Reaktion zwischen dem Alkohol und der Säure bis zum Zeitpunkt der Messung beendet war. Der in den alkoholischen Lösungen trotzdem vorhandene Unterschied der Verschiebung gegenüber den wässerigen Lösungen wird wohl in erster Linie dem nicht völligen Verschwinden des sich zu Beginn der Reaktion neubildenden Körper zuzuschreiben sein.

Sieht man von dem Verlauf der alkoholischen Lösungen ab und betrachtet nur den der wässerigen Lösungen, so lässt sich eine einfache Beziehung herstellen zwischen den jeweils noch vorhandenen Farbmolekülen und der Anzahl der zugegebenen Säuremoleküle. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich wesentlich auf die Entfärbung des p-Dimethylamino-benzalacetons in Wasser durch Salzsäure.

Auf Grund der Messungen der Ionenkonzentration konnte die Aufspaltung der Moleküle in der wässerigen Lösung als verschwindend betrachtet werden, sodass der Umsatz der Farb-

moleküle mit denen der zugegebenen Salzsäure wie folgt angenommen werden kann:

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH=CH—CO—CH_3 + HCl \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons (CH_3)_2\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{N}}—C_6H_4—CH=CH—CO—CH_3$$

d. h. das Farbmolekül der molekularen Lösung bildet unter Anlagerung von Salzsäuremolekülen ein Molekül des farblosen Salzes.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich dann leicht die Form der Entfärbungskurve berechnen. Versteht man unter

[NR] die Konzentration der Farbmoleküle,
[NRHCl] die Konzentration der entfärbten Moleküle,
[NR_0] die Konzentration der Farbmoleküle am Ausgangspunkt und
[HCl] die Konzentration der Salzsäure,

so muss ja in jedem Punkt der Entfärbungskurve die Beziehung gelten:

$$[NR] + [NRHCl] = [NR_0], \tag{1}$$

und da für die Reaktion das Massenwirkungsgesetz anzunehmen ist:

$$\frac{[NR]\,[HCl]}{[NRHCl]} = k, \tag{2}$$

kann man durch Elimination von [NRHCl] die Konzentration der Farbmoleküle im Ausgangspunkt [NR_0] einführen, womit sich die Gleichung der Entfärbungskurve ergibt zu:

$$[NR] = \frac{k\,[NR_0]}{k + [HCl]}. \tag{3}$$

$k\,[NR_0]$ ist aber, da k die Gleichgewichtskonstante des Systems ist, eine Konstante für jede Kurve, wodurch diese als verschobene gleichseitige Hyperbel gekennzeichnet ist. Die Verschiebung ist gerade die Gleichgewichtskonstante k der in Frage stehenden Umsetzung.

Man erhält also die Möglichkeit, durch eine Mittelbildung über die aus den experimentellen Daten sich ergebenden Werte der Gleichgewichtskonstanten die [NR] als Funktion der zugesetzten Salzsäure mit diesem Mittelwert zu berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist die ausgezogene Kurve der folgenden Fig. 10, während die im Experiment erhaltenen Werte durch die Punkte gegeben sind.

Die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung ist sehr zufriedenstellend. Eine graphische Darstellung der molaren Konzentration der Farbmoleküle als Funktion von $\frac{1}{k + [HCl]}$ ergab für die berechnete gleichseitige Hyperbel eine Gerade, an die sich die Beobachtungspunkte anlagern. Die Übereinstimmung ist

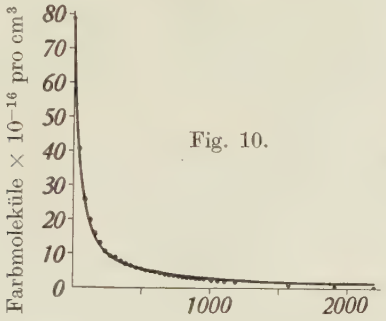


Fig. 10.

Berechnete und beobachtete Entfärbung von p-Dimethylamino-benzalaceton in Wasser durch Salzsäure. ($c = 13{,}0 \times 10^{-4}$ molar.)

Salzsäuremoleküle × 10^{-16} pro cm³
ausgezogene Kurve berechnet mit $k = 5{,}99 \times 10^{-4}$
..... gemessene Werte.

auch in diesem Falle innerhalb des prozentualen Fehlers von $\pm$ 1,7% vorhanden, sodass mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, dass der Umsatz der Farbmoleküle mit der Salzsäure innerhalb der Fehlergrenzen nach dem Massenwirkungsgesetz und der Gleichung (3) verläuft.

§ 11. Diskussion der Ergebnisse.

Betrachtet man die Messungen der Ionenkonzentration und die Entfärbung der Farbbasen durch Säuren — was für die Salzsäure gilt, konnte auch für Schwefel-, Überchlor-, Essig-, Ameisen-, Salpetersäure nachgewiesen werden — unter dem Gesichtswinkel der Absorptionsmessungen, so kann man unter der Annahme, dass die farbigen Lösungen reine Molekularlösungen sind, die sich mit den zugesetzten Säuren nach dem Massenwirkungsgesetz umsetzen, eine Erklärung geben für die Differenz der Bandenverschiebung gegen das Ultraviolette zwischen den wässerigen und alkoholischen Lösungen. In den alkoholischen Lösungen bilden sich sehr wahrscheinlich bei der Zugabe von Säure, also bei der Salzbildung, eine oder sogar mehrere neue Komponenten, während dies bei den wässerigen Lösungen nicht der Fall zu sein scheint. Diese neuen Komponenten mögen dafür verantwortlich zu machen sein, dass

die auxochrome Wirkung der Dimethylamino-Gruppe beim Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff dieser Gruppe, auf dem ja die Salzbildung beruht, in den alkoholischen Lösungen nicht völlig aufgehoben wird, sondern nur eine Zurückdrängung erfährt.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse am Auramin und an den Benzalketonen legen den Schluss nahe, dass wesentlich zu unterscheiden ist zwischen der Salzbildung an zentralen auxochromen Gruppen und an peripheren auxochromen Gruppen. Das Auramin, bei dem die Salzbildung an einer zentralen auxochromen Gruppe vor sich geht, zeigt gerade das umgekehrte Verhalten hinsichtlich der Bandenverschiebung wie die betrachteten Benzalketone, bei denen die Säuregruppe an der peripher gelegenen auxochromen Dimethylamino-Gruppe angreift. Im ersteren Falle werden die Banden aus dem Ultravioletten in das Sichtbare verschoben, wodurch die Farbe des Auraminchlorhydrates zustande kommt, im letzteren Falle rücken die Banden vom Sichtbaren gegen das Ultraviolette, wobei die vorhandene Farbe verschwindet.

H. Rupe, H. Hagenbach und A. Collin[1]) verweisen in einer kürzlich erschienen Arbeit auf die von Moore und Gale[2]) hergestellten Schiffschen Basen, die bei der Anlagerung von Salzsäure intensiv gefärbte Salze erhielten, also gerade den umgekehrten Effekt wie bei den vorliegenden Benzalketonen. Diese Schiffschen Basen verhalten sich also ähnlich wie das Auramin. Doch weist schon Kauffmann[3]) darauf hin, dass sowohl das Auramin wie auch die Schiffschen Basen zu jenen Farbstoffen gehören, deren Behandlung in das Gebiet der Halochromie gehört, unter der bekanntermassen die Erscheinung zu verstehen ist, dass farblose oder nur schwach gefärbte Substanzen sich mit Säuren ohne chinoide Umlagerung zu intensiv farbigen Salzen verbinden. Diese intensive Färbung beruht nach Kauffmann darauf, dass entweder — wie beim Auramin — am Zentralatom schon eine auxochrome Gruppe sitzt, oder — wie im Falle der Schiffschen Basen — durch die Anlagerung des Säurewasserstoffes eine solche dort entsteht. Wesentlich scheint es auf alle Fälle zu sein, dass die auxochrome Gruppe immer da, wo es sich um Erscheinungen handelt, die umgekehrt verlaufen wie die bei den Benzalketonen, irgendwie nahe am Zentralatom sitzt, während sie bei den Benzalketonen durch den stabilen Benzolkern von diesem getrennt ist.

---

[1]) H. Rupe, H. Hagenbach und A. Collin, loc. cit.
[2]) F. J. Moore und R. D. Gale, Am. Soc. **30**, 394, 1908.
[3]) H. Kauffmann, loc. cit.

Abschliessend lassen sich die gesamten Erscheinungen vielleicht dahin zusammenfassen, dass man sagen kann:

1. Erfolgt die Salzbildung an einer peripher gelegenen auxochromen Gruppe, dann bewirkt der Übergang des an der Anlagerung der Säure beteiligten dreiwertigen Stickstoffes zum fünfwertigen die Aufhebung der auxochromen Wirkung der betreffenden Gruppe.

2. Erfolgt dagegen die Salzbildung an einer zentral gelegenen auxochromen Gruppe, dann ist die Wirkung gerade umgekehrt, die auxochrome Wirkung wird verstärkt.

§ 12. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Mit Hilfe der Hilgerschen Sektorenmethode werden die Absorptionskurven einiger p-Dimethylamino-benzal-ketone und verschiedener zugehöriger Salze bzw. Anlagerungskörper, sowie die der freien Auraminbase und des Auraminchlorhydrates gemessen. Zur Abklärung dieser Messungen hinsichtlich der Frage der Salzbildung werden die Ionenkonzentrationen, sowie, mit Hilfe einer kolorimetrischen Methode, die Entfärbungsvorgänge beim Zusatz von verdünnten Mineralsäuren untersucht.

Die Salzbildung äussert sich bei den Benzalketonen in einer Verschiebung der Banden der Farbbasen gegen das Ultraviolette zu, beim Auramin in einer solchen gegen das sichtbare Spektralgebiet zu.

In wässeriger Lösung wird die auxochrome Wirkung der Dimethylamino-Gruppe bei den Benzalketonen gerade wieder ausgelöscht, in alkoholischer Lösung dagegen nur zurückgedrängt.

Die kolorimetrischen Untersuchungen legen den Gedanken nahe, die Ausbildung eines neuen Bestandteiles infolge der Wirkung zwischen Alkohol und Säure bei den alkoholischen Lösungen anzunehmen und diesen für den Unterschied in der Bandenverschiebung gegenüber den wässerigen Lösungen verantwortlich zu machen.

Die Salzbildung an peripheren auxochromen Gruppen bewirkt eine Verschiebung der Banden gegen kurze Wellen, die an einer zentralen auxochromen Gruppe eine solche gegen lange Wellen.

Die Grösse der Verschiebung der verschiedenen Absorptionsbanden bei der Salzbildung ist wellenlängenabhängig.

Die Dissoziation der reinen Lösungen ist so klein, dass die Wirkung der Ionen für das Zustandekommen der Farbe zu vernachlässigen ist.

Eine Beeinflussung der auxochromen Gruppe durch das Gesamtmolekül ist ausserordentlich wahrscheinlich. Diese Wechsel-

wirkung erstreckt sich nicht nur auf die chromophore Gruppe, sondern auf das ganze Chromogen.

Die vorliegende Arbeit entstand im physikalischen Institut der Universität. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher desselben, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für die Anregung hierzu, sowie für das stete Interesse an ihrem Fortgang meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso möchte ich nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. M. Weihrli meine Dankbarkeit zu bezeigen, auf den wesentliche Abschnitte der vorliegenden Arbeit zurückgehen, für seine stete Hilfsbereitschaft in der Klärung der verschiedensten Fragen. Auch den Herren Prof. Dr. H. Rupe und Dr. A. Collin bin ich hinsichtlich der chemischen Seite und der Überlassung der Präparate zu wesentlichem Dank verpflichtet.

Basel, Physikalische Anstalt.

Curriculum vitae.

Ich, Fritz Rudolf Heinrich Storck, wurde am 16. Mai 1909 als Sohn des im Weltkriege gefallenen Hauptlehrers Heinrich Storck und seiner Ehefrau Maria, geb. Max, in Mannheim, geboren, wo meine Mutter noch heute lebt.

Von 1916 bis 1929 besuchte ich die Mannheimer Grundschulen, bzw. das Realgymnasium I, sowie nach einem Unterbruch von drei Jahren, während welchen ich eine Lehre als Elektromonteur absolvierte, die Tulla-Oberrealschule, an der ich im Februar 1929 das Maturitätsexamen bestand.

Vom S.-S. 1929 bis Ende W.-S. 1933/34 studierte ich in Heidelberg, wo ich vom W.-S. 1931/32 bis W.-S. 1933/34 unter Prof. Dr. K. W. Hausser am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Physik, an einer Dissertation arbeitete, die ich jedoch infolge des frühen Todes meines unvergesslichen Lehrers und einer gleichzeitigen schweren Erkrankung meinerseits, die mich veranlasste, mein Studium für ein Semester zu unterbrechen, nicht beendigte. Seit dem W.-S. 1934/35 bis Ende W.-S. 1935/36 studierte ich in Basel. Meine Studienfächer sind: Physik, Astronomie und Mathematik.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika der folgenden Dozenten:

in Heidelberg: A. Becker, K. Bopp, W. Bothe, K. Freudenberg, K. W. Hausser, P. Lenard, H. Liebmann, R. Mecke, M. Müller, A. Rosenthal, F. Schmidt, O. Schmidt, M. Trautz, M. Wolf.

in Basel: A. Hagenbach, W. Matthies, E. Miescher, M. Wehrli, H. Zickendraht.

Meinen akademischen Lehrern, insbesondere dem allzu frühe verstorbenen Prof. Dr. K. W. Hausser, danke ich für ihr Interesse und die mannigfachen Anregungen, die mir während meinem Studium zuteil wurden. In Sonderheit möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach danken, der mir in freundlichster Weise die Beendigung meines Studiums in Basel erleichterte.